

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Hee-won JUNG

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: February 25, 2004

Examiner: TO BE ASSIGNED

For: LOW TEMPERATURE FIXING TONER

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant submits herewith a certified copy of the following foreign application:

**Korean Patent Application No. 2003-11953**

**Filed: February 26, 2003**

It is respectfully requested that the applicant be given the benefit of the foreign filing date as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 

Gene M. Garner II  
Registration No. 34,172

Date: February 25, 2004

1201 New York Ave, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20005  
Telephone: (202) 434-1500  
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0011953  
Application Number

출원년월일 : 2003년 02월 26일  
Date of Application FEB 26, 2003

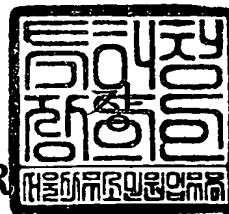
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2004 년 02 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2003.02.26
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	저온 정착 토너
【발명의 영문명칭】	Low temperature fixing toner
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정희원
【성명의 영문표기】	JUNG, Hee Won
【주민등록번호】	670823-1787513
【우편번호】	442-400
【주소】	경기도 수원시 팔달구 망포동 망포마을 현대아이파크 2차 202동 1302 호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의 한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
---------	----	---	--------	---

【가산출원료】	9	면	9,000	원
---------	---	---	-------	---

【우선권주장료】	0	건	0	원
----------	---	---	---	---

【심사청구료】	7	항	333,000	원
---------	---	---	---------	---

【합계】	371,000	원		
------	---------	---	--	--

【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			
--------	-------------------	--	--	--

**【요약서】****【요약】**

저온정착 토너가 개시된다.

본 발명에 따른 저온정착 토너는 용융상태에서도 폴리머 체인의 배향상태를 유지하는 결정성 폴리에스테르를 메인 바인더수지를 기준으로 10~100중량부 포함하는 바인더 수지; 대전 제어제 및 착색안료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 저온정착 토너는 토너의 장기보존성 및 내구성을 그대로 유지하면서도 저온 정착이 가능하기 때문에, 기구물의 노화염려, 고온에 의한 종이의 휨(curl)현상 및 과도한 에너지 소모 등의 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 별도의 투자 설비 및 정착기의 별도의 구조적 변경이 필요 없으므로 기존의 모델과의 호환이 가능하고 정착에 소요되는 시간이 짧기 때문에 인쇄의 고속화가 가능하다는 장점이 있다.

**【대표도】**

도 3

**【색인어】**

저온정착, 결정성 폴리에스테르

**【명세서】****【발명의 명칭】**

저온 정착 토너{Low temperature fixing toner}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명에 따른 실시예 1~4 및 비교예 1에 의한 토너의 75g/cm<sup>2</sup> 용지에 대한 정착 특성을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1~4 및 비교예 1에 의한 토너의 90g/cm<sup>2</sup> 용지에 대한 정착 특성을 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1~4 및 비교예 1에 의한 토너의 비읍셋 영역과 최적 정착 영역을 나타낸다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 토너에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 메인 바인더 수지에 결정성 폴리에스테르 수지를 첨가함으로써 저온 정착이 가능한 토너에 관한 것이다.

<5> 현재 많이 사용되고 있는 프린터로는 잉크젯 프린터와 레이저 프린터가 있는데 잉크젯 프린터는 인쇄속도가 느리기 때문에 개인용 프린터로 사용할 수 있으나, 사무실 환경에서는 여러 컴퓨터와 네트워크로 연결되어 많은 용량의 프린터를 수행하는 레이저 프린터가 더욱 적합하다. 이러한 레이저 프린터는 레이저를 이용하여 감광체(OPC)에 잠상을 만든 후 전위차를 이

용하여 감광체 상의 잠상에 토너를 이동시키고 이를 종이에 전사해 화상을 맺도록 하는 것을 말한다.

<6> ~~현재 주로 개발/판매되고 있는 레이저 프린터는 주로 흑백의 건식 프린터였다. 이는 토~~  
 너에 마찰대전에 의한 전하주입으로, 전위차를 이용하여 감광체(OPC) 상의 잠상으로 토너가 이  
 동하도록 하는 방법으로서 토너가 분말 상태로 존재하기 때문에 발생하는 분진 등에 의한 환경  
 문제가 있지만, 제조가 용이하기 때문에 제조원가가 저렴하며 프린터를 소형화할 수 있다는  
 장점이 있다.

<7> 일반적으로 건식토너는 착색안료, 토너의 전하량을 조절하는 대전제어제(Charge  
 Controll Agent:CCA), 이들을 결합시키는 바인더수지, 전사작업 종료후 피전사물의 분리를 용  
 이하게 하기 위한 이형제를 포함하며 토너 입자에 기능성을 부여하거나 물성을 향상시키기 위  
 한 외첨제가 토너 입자의 표면에 형성된다.

<8> 최종적으로 피전사물 표면에 형성된 토너 상을 현상 후 정착시키는 방법으로서 접촉현상  
 방법에 의한 정착방식과 비접촉현상 방법에 의한 정착방식이 있는데, 접촉현상 방법에 의한  
 정착방식으로는 피전사물의 표면에 형성된 토너 상을 120~180℃의 열 롤러(heat roller)로 가  
 압하여 정착하는 열롤러 정착방식이 많이 사용되고 있다.

<9> 건식토너의 약 80~90%는 전술한 바와 같이 바인더 수지로 구성되어 있으며, 이러한 건  
 식토너에는 공통적으로 요구되는 특성이 있는데 이는 내웁셋성과 피전사물에 대한 정착성을 들  
 수 있다. 웁셋성이란 드럼의 표면에서 피전사물의 표면 위

로 이동된 토너 상을 열 정착시킬 때 가열 롤러에 토너 상이 붙는 것에 의해, 다음 인쇄시 원치 않는 곳에 토너 상이 생기는 현상을 말하며, 낮은 온도 영역에서 발생하는 저온 오프셋(cold offset)과 높은 온도 영역에서 발생하는 고온 오프셋(hot offset)으로 나눌 수 있다. 이러한 토너의 성질은 토너제조에 사용되는 바인더 수지에 의해 주로 결정되는데 일반적으로 토너 바인더 수지의 용융온도가 낮으면 정착성은 우수하나 내오프셋성이 문제가 되며, 용융온도가 높으면 그 반대의 현상을 보인다.

<10> 또한, 용융온도가 낮은 바인더 수지의 경우에는 유리전이온도(glass transition temperature: Tg) 또는 연화점 (softening point)이 함께 낮아지기 때문에 열롤러 정착방식에 의해 현상을 반복하게 되면 기계적 마찰력에 의해 토너가 열화/악화될 우려 및 토너의 저장 안정성이 문제될 염려가 있다. 따라서, 이를 방지하기 위해 유리전이온도(glass transition temperature: Tg) 또는 연화점 (softening point)이 높은 바인더 수지를 사용하고 있다. 그러나 이 경우에는 바인더 수지 열적 효율이 낮기 때문에 토너 상의 정착이 불완전하고, 정착온도가 높아지기 때문에 정착에 고열이 필요하여 기구물이 노화될 염려가 있으며, 고온에 의한 종이의 휨(curl)현상이 발생할 수 있을 뿐만 아니라 과도한 에너지가 소모된다는 단점이 있다. 또한, 분쇄성이 부족하고 생산효율이 낮아진다는 단점이 있다. 예컨대, 토너의 바인더 수지로서 일반적으로 사용되는 스티렌계 공중합체 수지의 경우에는 바인더 수지의 조성 및 가열롤러의 외경 및 프린터의 속도 등에 따라 정착 온도가 다르지만, 일반적인 경우 정착온도가 약 160℃로서 높기 때문에 정착시 고열이 필요하며, 상기에서 언급한 문제점이 있다.

<11> 한편, 상기와 같은 내오프셋성을 개선하기 위한 시도로서 열롤러의 표면을 불소 레진, 실리콘 오일 등으로 코팅을 하는 방법이 있는데, 장치의 거대화, 복잡화 및 가격이 상승되고, 내오프셋성이 개선되긴 하지만 바인더수지의 정착 온도는 여전히 높다.



- <12> 따라서, 정착성 및 내오펜성을 동시에 만족시키려는 시도 및 토너의 정착온도를 낮추려는 시도가 있어 왔다.
- <13> 일본공개공보 소60-134,248호에서는 2단계 중합을 통하여 하나의 입자 내에 가교구조와 저분자량의 선형구조를 갖는 부분 가교형 바인더 수지를 개시하고 있다. 그러나 가교 밀도에 따라 내오펜성 및 정착성이 상반된 경향을 보여, 낮은 가교 밀도를 가지는 경우에는 정착성이 좋지만 적절한 겔 함량의 유지가 어려워 내오펜성이 문제가 되며, 높은 가교 밀도를 가지는 때에는 내오펜성은 좋지만 정착성이 떨어지는 문제가 여전히 존재하며, 이러한 가교 밀도를 조절하기가 매우 곤란하다는 문제점이 있다.
- <14> 한편, 내오펜성과 저온정착성을 동시에 개선시키기 위한 시도로서, 토너의 내외부의 재질 및 구조가 다른 캡슐 토너에 대한 연구가 진행되었는데, 토너의 내부의 코어(core)로서 액체 또는 쉽게 가소화될 수 있는 저융점의 왁스를 사용하고 외부 셸(shell)은 강도가 강한 재질을 사용함으로써 장기 보존성을 만족하면서도 저온 정착이 가능하도록 하는 기술이 알려져 있다. 그러나 이러한 캡슐 토너는 정착 강도가 낮다는 문제점이 있는데, 이를 극복하기 위해 액체 코어를 사용할 경우에 셸의 강도가 약하면 현상 기구 내에서 토너가 부서져 버리게 되어 내부 오염을 유발할 염려가 있다. 이를 방지하기 위해 셸의 재질을 고융점의 고분자를 사용하게 되면 저온 정착용으로는 사용하기 곤란하다는 문제점이 있다. 그 이외에도 상기 캡슐 토너는 제조 공정이 복잡하고 별도의 부가 장치가 필요하므로 추가 비용의 부담이 발생한다는 문제점이 있다.
- <15> 또 다른 방법으로서 일반적인 폴리에스테르를 바인더 수지로 하는 연구도 행해지고 있지만 일반적으로 토너용 바인더로 사용되는 폴리에스테르의 유리전이온도는 약 61℃ 이고 용융

온도는 약 160℃로서 정착온도의 하향 조정이 충분하지 않기 때문에 저온 정착에 적당하지 않다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

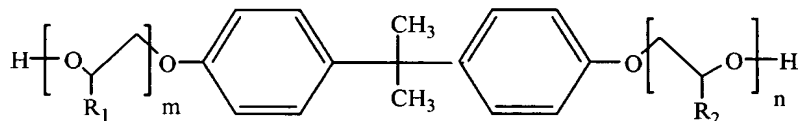
- <16> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 스티렌계 바인더 수지의 유리전이온도는 유지 하면서 용융온도를 하향시킴으로써 장기보존성과 내구성에 영향을 미치지 않으면서 저온 정착이 가능한 토너를 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

- <17> 본 발명을 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여

- <18> 하기 화학식 1의 디올;

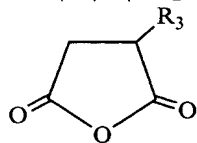
- <19> 【화학식 1】



- <20> (상기 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소 또는 메틸이고, n 및 m은 1~2임)

- <21> 상기 화학식 1의 디올 100몰을 기준으로 하기 화학식 2의 카르복실산 무수물 2~25몰;

- <22> 【화학식 2】



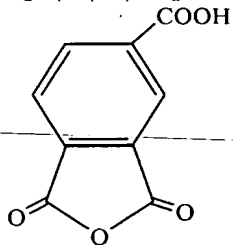
- <23> (상기 식 중, R<sub>3</sub>는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 임)

- <24> 테레프탈산 20~50몰부;

- <25> 및

- <26> 하기 화학식 3의 카르복실산 무수물 2~15몰부

## &lt;27&gt; 【화학식 3】



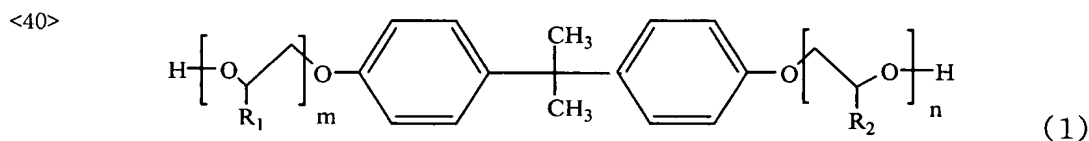
- <28>       를 포함하는 결정성 폴리에스테르를 메인 바인더수지 100중량부를 기준으로 10~100중량 부 포함하는 바인더 수지, 대전제어제 및 착색안료를 포함하는 저온정착 토너를 제공한다.
- <29>       본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 결정성 폴리에스테르는 용융상태에서도 폴리머 체인의 배향상태를 유지하는 결정성 폴리에스테르인 것이 바람직하다.
- <30>       또한, 상기 결정성 폴리에스테르는 중량평균분자량이 10,000~100,000인 것이 바람직하다.
- <31>       또한, 상기 결정성 폴리에스테르는 용융온도가 100~120℃이며 DSC분석시 유리전이온도가 관찰되지 않는 것이 바람직하다.
- <32>       본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 메인 바인더 수지는 스티렌계, 아크릴계, 에테르계, 에스테르계, 에폭시계 또는 이들의 공중합체인 것이 바람직하다.
- <33>       또한, 상기 메인 바인더 수지의 유리전이온도는 40~70℃이고 중량평균분자량은 10,000~1000,000인 것이 바람직하다.
- <34>       또한, 상기 메인 바인더 수지와 결정성 폴리에스테르는 블렌딩되어 있거나, 공중합체를 형성하는 것일 수 있다.
- <35>       이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<36> 본 발명은 저온 정착이 가능하며 최적 정착 온도 범위의 폭을 증가시킴으로써 내웁셋성과 정착성을 동시에 만족시키는 저온정착 토너를 개시한다. 상기 최적 정착 온도 범위는 가장 낮은 정착 온도에서 고온 읍셋이 발생하지 않는 온도까지이다. 따라서 정착 온도를 최대한 낮추고 고온 읍셋의 온도를 올림으로서 토너를 사용할 수 있는 최적 온도 범위를 넓힐 수 있다.

<37> 일반적으로 건식토너를 이용하는 프린터는 비자성토너와 자성 캐리어로 이루어지는 이성분계 현상제를 이용하는 방식과 캐리어를 이용하지 않고 토너만을 포함하는 일성분계 현상제를 이용하는 방식으로 크게 나눌 수 있다. 이 중에서 일성분계 현상제를 사용하는 방식은 프린터의 소형화 및 저가격화를 달성할 수 있고 유지 보수도 간편하다는 잇점이 있다. 이러한 일성분계 현상제는 다시 대전된 토너 입자를 잠상부로 이동시키는 메커니즘에 의해 자성토너를 이용하는 방식과 비자성토너를 이용하는 방식으로 분류할 수 있다. 자성토너는 토너입자에 자성을 띠는 성분으로서 페라이트 등을 첨가한 것을 말하며, 자기력을 이용하여 상기 토너입자를 잠상부로 이동시키는데 비해, 비자성토너는 자기력을 이용하지 않고 토너입자 자체의 유동성에 의해 이동을 하는 토너를 말한다. 비자성토너의 경우에는 자성체를 사용하지 않기 때문에 토너가 격이 저렴하며, 컬러 인쇄가 가능하다는 장점이 있으므로 최근에는 비자성 일성분 현상제를 이용한 프린터가 보급되고 있으며 인쇄 속도도 현저하게 향상되고 있다.

<38> 본 발명에 의한 저온정착 토너는 건식 일성분계 자성토너, 건식 일성분계 비자성토너는 물론 건식 이성분계 현상제에 모두 사용가능하다.

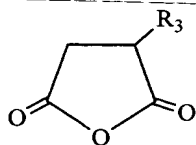
<39> 본 발명에 따른 저온정착 토너는 하기 식 1의 디올;



<41> (상기 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 수소 또는 메틸이고,  $n$  및  $m$ 은 1~2임)

<42> 상기 식 1의 디올 100몰을 기준으로 하기 식 2의 카르복실산 무수물 2~25몰;

<43>



(2)

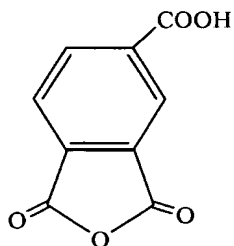
<44> (상기 식 중,  $R_3$ 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 임)

<45> 테레프탈산 20~50몰;

<46> 및

<47> 하기 식 3의 카르복실산 무수물 2~15몰

<48>



(3)

<49> 를 포함하는 결정성 폴리에스테르를 메인 바인더수지 100중량부를 기준으로 10~100중량 부 포함하는 바인더 수지, 대전제어제 및 착색안료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<50> 상기 식 1에서  $n$  및  $m$ 은 1~2인 것이 바람직한데, 2를 초과하게 되면 고분자 체인 내에 지방족 체인의 비중이 높아지게 되므로 용융상태에서 일정한 배향성을 띠는데 바람직하지 않다

<51> 한편, 상기 식 2의 카르복실산 무수물은 상기 식 1의 디올 100몰을 기준으로 2~25몰 포함되는 것이 바람직한데, 이는 상기 결정성 폴리에스테르의 분쇄성을 개선하기 위해 첨가되는 것으로서 2몰 미만인 경우에는 상기 결정성 폴리에스테르가 너무 경직하게 되어 분쇄성이 열화

되고 25몰을 초과하게 되면 체인 내의 지방족 체인의 비율이 너무 많아지기 때문에 용융상태에서 일정한 배향성을 띠는데 바람직하지 않다. 상기 식 2에서  $R_3$ 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 의미하는데, 탄소수가 12를 초과하게 되면, 고분자 체인의 배향성을 띠는데 바람직하지 않다.

<52> 또한, 상기 디올 100몰을 기준으로 테레프탈산 20~50몰을 포함하는 것이 바람직한데, 20몰부 이하이면 적절한 중량평균분자량을 갖는 폴리에스테르를 제조하기 어려울 뿐만 아니라 상기 결정성 폴리에스테르가 용융상태에서 일정한 배향성을 띠지 못할 우려가 있고, 50몰부를 초과하면 분쇄성이 열악해지기 때문에 바람직하지 않다.

<53> 또한, 상기 디올 100몰을 기준으로 상기 식 3의 트리카르복실산 무수물을 2~15몰을 포함하는 것이 바람직한데, 이는 본 발명에 따른 결정성 폴리에스테르를 일부를 가교시키는 역할을 하며, 이를 통해 고분자의 분자량을 일정 수준 이상으로 증가시키는 역할을 한다. 상기 트리카르복실산의 사용량이 15몰을 초과하게 되면 가교결합이 너무 많이 생기기 때문에 용융상태에서 일정한 배향성을 띠는데 바람직하지 않다.

<54> 본 발명에서 사용되는 상기 결정성 폴리에스테르 수지는 비스페놀 A의 유도체인 디올과 테레프탈산 및 방향족 트리카르복실산을 주성분으로 하여 공중합된 폴리에스테르이므로 고분자 구조 내에 방향족 고리가 대부분을 차지하고 있게 된다. 또한, 일반적인 비결정성 폴리에스테르 수지와는 달리 고분자 체인내의 가교결합의 비율이 적으며 전체적으로 직선(linear) 구조이기 때문에 고분자 체인이 단일 방향으로 배열된 구조를 가진다. 따라서, 액정 고분자처럼 용융 상태에서도 배향이 유지되는 구조를 가지고 있다.

<55> 상기 화학식 1에서 또한 상기 결정성 폴리에스테르는 메인 바인더 수지와 블렌딩하거나 공중합시켜서 사용될 수 있는데, 그 함유량은 메인 바인더수지 100중량부를 기준으로 10~100

중량부인 것이 바람직하다. 만일 10중량부 미만으로 사용하는 때에는 결정성 폴리에스테르의 첨가효과가 부족하며, 50중량부를 초과하는 때에는 결정성 폴리에스테르의 취성(brittleness)이 약하기 때문에 토너의 제조에 바람직하지 않다.

<56> 한편, 상기 결정성 폴리에스테르는 중량평균분자량이 10,000~100,000인 것이 바람직한데, 중량평균분자량이 10,000미만인 때에는 장기 방치시 휘발이나 액화되는 등의 상변화를 일으킬 염려가 있으며, 100,000을 초과하는 때에는 분쇄성이 현저하게 떨어지므로 생산성이 저하될 뿐만 아니라 정착하기 위해 과도한 에너지가 요구되며, 정착기의 예열을 위한 시간도 많이 소요되므로 인해 초기 인자 속도가 느려지게 되어 체감 품질이 떨어지는 단점이 있다.

<57> 또한, 상기 결정성 폴리에스테르는 용융온도가 100~120℃이며 DSC분석시 유리전이온도가 관찰되지 않고 바로 용융온도가 나타나는 것이 바람직하다, 그 이유는 본 발명에서 사용되는 결정성 폴리에스테르는 유리 전이 온도의 특성은 나타내지 않고 단순히 융점만을 나타내는 것으로서 다른 수지에 첨가할 경우 피첨가물의 융점을 상대적으로 낮출 수 있는 장점이 있다. 즉, 폴리스티렌 또는 폴리스티렌-부틸메타크릴레이트 공중합 수지처럼 높은 융점을 갖는 수지의 경우 본 발명에 따른 저융점의 결정성 폴리에스테르를 첨가할 경우 상기 결정성 폴리에스테르의 상대적으로 낮은 융점으로 인해 융점 강하효과를 거둘 수 있으며, 이를 통해 저온정착이 가능해진다. 또한, 상기 결정성 폴리에스테르는 유리전이온도를 나타내지 않기 때문에 비첨가물, 즉, 폴리스티렌 수지 등의 전체적인 유리전이온도는 거의 변화하지 않는 장점이 있다. 따라서, 토너의 내구성과 장기보존성 등은 거의 영향을 받지 않는다는 특징이 있다. 좀 더 구체적으로 설명하면, 종래의 폴리스티렌-부틸메타크릴레이트 공중합수지를 바인더수지로 사용하는 경우에는 유리전이온도가 약 56℃로서 장기 보존성 및 내구성은 뛰어나나 용융온도가 약 160℃로서 정착에 과도한 열이 요구되기 때문에 155℃이하의 온도에서는 정착 효율이 급격히 떨어진다.

그러나 본 발명에 의한 결정성 폴리에스터의 경우에는 DSC측정시 유리전이온도를 나타내지 않고 바로 용융온도를 나타내며, 상기 용융온도가 100~120℃이기 때문에 전체적인 용융온도를 하향조절할 수 있는 반면 유리전이온도는 변화가 없으므로 내구성과 장기보존성에는 악영향을 미치지 않으면서 저온정착이 가능해지는 것이다.

<58> 본 발명에 사용되는 상기 메인 바인더 수지는 토너의 바인더 수지로서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않지만, 스티렌계, 아크릴계, 에테르계, 에스테르계, 에폭시계, 이들의 블렌드 또는 공중합체인 것이 바람직하며, 스티렌계 또는 스티렌-아크릴레이트계 공중합체인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 메인 바인더수지로서 폴리스티렌만을 단독으로 사용하는 때에는 화상에 스트리크(streak)가 발생할 우려가 있다.

<59> 본 발명에서 사용될 수 있는 스티렌계 모노머의 예로는 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌, 클로로스티렌 및 스티렌 등이 있으며, 아크릴계 모노머의 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 프루프랄 (메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등이 있다.

<60> 또한, 상기 메인 바인더 수지의 유리전이온도는 40~70℃이고 중량평균분자량은 10,000~1,000,000인 것이 바람직하다. 바인더 수지의 유리전이온도가 40℃ 미만인 경우에는 토너의 내구성과 장기보존성 측면에서 바람직하지 못하고, 70℃를 초과하는 때에는 토너의 정착을 위하여 고온의 온도가 필요해지기 때문이다. 또한, 바인더 수지의 중량평균분자량이 10,000 미만인 때에는 높은 온도 측면에서 비웁셋 영역이 좁아지게 되어 용지간의 정착 온도의 편차 및 고



온과 저온에서의 온도 변화에 너무 민감하게 반응하게 되며, 장기 보존 안정성이 떨어지고 장기 인쇄 작업에 대한 내구성 및 화상품질이 급격하게 떨어지게 된다. 또한, 중량평균분자량이 1,000,000을 초과하는 때에는 정착에 필요한 열이 과다하게 소모되므로 인해 고에너지가 요구되며 기구물의 노화 및 종이의 휨(curl) 현상 등이 발생된다. 또한 분쇄 토너인 경우는 분쇄성이 부족으로 생산 효율이 급격히 떨어지게 된다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 본 발명에 따른 결정성 폴리에스터는 용융상태에서도 분자의 배향을 유지하는 특성이 강하고 자기들끼리 응집력 즉, 표면 장력이 크므로 첨가시 이형성이 향상된다. 따라서, 고온에서는 이형제 역할을 하게 되는 반면 상기 결정성 폴리에스테르의 용융 온도가 낮으므로 저온 특성을 동시에 만족시킬 수가 있기 때문에 저온 읍셋과 고온 읍셋의 차이 영역이 넓어지게 된다.

<61> 본 발명에 따른 저온 정착이 가능한 바인더 수지는 메인 바인더수지에 결정성 폴리에스터 수지를 용융 블렌드한 것이거나, 메인바인더 수지의 합성 과정 중에 결정성 폴리에스트를 그래프트 반응시킴으로서 사인드 체인으로 도입한 것일 수 있으며, 처음에 메인 바인더수지 단량체를 일차 프리 폴리머로 성장시킨 다음에 결정성 폴리에스테르를 도입한 것일 수도 있다.

<62> 본 발명에 따른 저온정착 토너의 제조방법은 통상적으로 사용되는 토너 제조방법이면 특별히 제한되지 않고 중합법과 분쇄법 등에 의해 제조할 수 있으나, 분쇄법에 의해 제조하는 것이 더 바람직하다. 이를 상세히 설명하면 다음과 같다.

<63> 우선 중합법에 의한 토너 제조 방법을 살펴보면, 1종 이상의 바인더 단량체에 카본블랙, 대전 제어제 및 중합 개시제와 같은 첨가제 등을 첨가하고, 호모제나이저(homogenizer) 또는 초음파 분산기와 같은 믹싱기에 의해 균일하게 용해 및 분산시킨 다음, 상기 혼합물을 매개체(수용액 또는 유기 용매)에 교반기를 사용하여 분산시킨다. 다음으로 원하는 토너 입자 사이즈를 가지게 하기 위하여, 교반 속도와 시간을 조절하면서 과립화한 후, 상기 입자의 상태가 유

지되어 질 수 있고, 입자가 안정제의 작용에 의해 가라앉는 것이 방지될 수 있을 정도로 교반을 계속 한다. 상기 중합온도는 대체로 40℃ 이상, 바람직하게는 50~90℃에서 행해지며, 중합이 절반 정도 개시된 후에 온도를 상승시킨 다음 미반응된 단량체, 부산물 등을 상기 수용액 또는 유기 용매를 제거하는 것에 의해 제거한다. 마지막으로 상기화 같이 얻어진 토너 입자들을 여과하고 건조하여 최종 토너를 얻는다.

<64> 다음으로 분쇄법의 경우에는 먼저 메인 바인더수지를 제조한 후, 대전 제어제 및 안료 등을 같이 투입하고 1차 사전 믹싱 작업한 후 고온, 고압의 압출기에 투입하여 얇은 시트상으로 용융 혼합물을 압출한 다음 냉각 과정을 거쳐 1차로 분쇄의 공정을 거친다. 다음으로 원하는 일정한 크기의 입자로 분류하는 분급작업을 거친 다음, 상기와 같이 내첨 완료된 중간 제품에 유동성, 마찰대전성, 흐름성 및 전사성 등을 개선시키기 위한 유기물 또는 무기물 등을 첨가하는 외첨 작업을 통하여 바인더 수지의 외부 표면에 부착시킴으로서 최종 토너를 얻는다.

<65> 상기 중합법에 의해 제조된 토너의 경우에는 균일한 토너입자를 얻을 수 있다는 장점이 있지만 모노머의 순도의 함량에 따라 중합물의 편차가 발생하며, 공정이 복잡하고, 첨가제의 난분산 등으로 토너의 재현성이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 중합 공정 중에 카본 블랙이나 대전 제어제와 같은 첨가제들의 분산이 불안정할 경우 중합도가 떨어지고 중합이 불안정하므로 입자들이 뭉쳐질 염려가 있으며 카본 블랙의 함량이 과도할 경우에는 카본 블랙의 전도성으로 인해 토너 입자 표면에 있어서 정전기적 대전이 열화될 우려가 있고 이는 비화상부의 백그라운드(background)와 같은 오염을 유발할 수 있다. 한편, 분쇄법에 의한 경우에는 토너입자의 균일성은 좀 떨어지지만 제조비용이 저렴하고 중합 Lot 간의 편차가 작다는 장점이 있어 균일한 화상 품질을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

- <66>      상기 어느 방법에 의하든 최초의 단량체의 선정이 중요한데, 이는 최초의 단량체에 따라 최종 바인더 수지의 분자량과 유리전이 온도 및 용융온도가 결정되기 때문이다. 공중합체의 경우에는 높은 유리전이 온도를 갖는 단량체와 낮은 유리전이온도를 갖는 단량체를 혼합하여 공중합시킴으로써 적절한 유리전이 온도 및 용융온도를 조절하는데, 일반적으로 높은 유리전이 온도를 갖는 단량체를 낮은 유리 전이 온도를 갖는 단량체에 비해 많이 사용하는 것이 일반적이다.
- <67>      본 발명에 따른 비자성 토너의 경우에는 칼라 토너를 제조하기 용이하며 착색제 중 검은 색은 카본 블랙을 이용하고 칼라는 옐로우, 마젠타 및 시안 착색제를 더 포함한다.
- <68>      상기 옐로우 착색제는 축합 질소 화합물, 이소인돌리논 화합물, 아트라킨화합물, 아조 금속 착제, 또는 알릴 이미드 화합물이 사용된다. 구체적으로 C.I. 안료 옐로우 12, 13, 14, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, 또는 168 등이 사용될 수 있다.
- <69>      상기 마젠타 착색제는 축합 질소 화합물, 안트라킨, 퀴나크리돈 화합물, 염기 염료 레이트 화합물, 나프톨 화합물, 벤조 이미다졸 화합물, 티오인디고 화합물, 또는 페릴렌 화합물이 사용된다. 구체적으로 C.I. 안료 레드 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 또는 254 등이 사용될 수 있다.
- <70>      상기 시안 착색제는 동 프탈로시아닌 화합물 및 그 유도체, 안트라킨 화합물, 또는 염기 염료 레이트 화합물 등이 사용된다. 구체적으로 C.I. 안료 블루 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, 또는 66 등이 사용될 수 있다.
- <71>      이러한 착색제는 단독 또는 2 종 이상의 혼합물로 혼합하여 사용될 수 있으며, 색상, 채도, 명도, 내후성, 토너 중의 분산성 등을 고려하여 선택된다.

<72> 본 발명에 사용되는 대전제어제로는 부대전성인 경우에 항금속아조염료, 살리실산 화합물 등이 사용될 수 있고, 정대전성인 경우에는 니그로신 염료, 제4급 암모늄염 등이 사용될 수 있다. 상기 대전제어제의 함량은 일반적으로 바인더 수지 를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다.

<73> 본 발명에 따른 토너는 필요에 따라 가열 롤러 정착에 있어서의 내오프셋성을 향상시키기 위해서 용점이 60~160℃인 왁스를 첨가할 수 있다. 상기 왁스의 예를 들면, 카르바나 왁스, 몬탄왁스, 글리세린모노스테아레이트 등이 있다.

<74> 또한, 본 발명에 따른 토너에는 외첨제로서 실리카 등의 무기물과 극성 부여제로서 유기물인 폴리머 비드 등을 첨가할 수 있다.

<75> 한편, 본 발명의 토너가 자성토너인 경우에 포함되는 자성분으로는 마그네사이트, 페라이트 등과 같은 평균 입경 0.1 내지 2 $\mu$ m의 강자성 분말을 사용할 수 있다.

<76> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<77> 실시예 1

<78> 중량평균분자량 30,000의 폴리스티렌 100중량부, 상기 폴리스티렌을 기준으로 중량평균 분자량 30,000의 결정성 폴리에스테르(일본 카오사 제조:TUFTONE) 100 중량부, 카본블랙(독일 데구사 제조) 5 중량부, 대전제어제(오리엔트 케미컬 사 제조, 본트론 S-54) 2 중량부를 헨셀(Henschel) 타입 믹서를 이용하여 예비혼합시켰다. 다음으로, 상기 혼합물을 이축 압출기에 투입하여 130℃에서 용융 혼합물을 압출하고 냉각 응고 한 후, 제트 밀(jet mill) 분쇄기로 분쇄한 다음, 풍력 분급기에서 분급을 하여 평균 입경 약 8  $\mu$ m인 토너 입자를 얻었다.

## &lt;79&gt; 실시예 2

<80> 메인 바인더 수지로서 중량평균분자량 253,000, 공중합비 1:1(스티렌:부틸메타크릴레이트 단량체의 몰비)의 폴리스티렌-*n*-부틸메타아크릴레이트의 공중합체(미쯔이 케미컬사 제조: CPR 300) 180 중량부와 중량평균분자량 30,000의 결정성 폴리에스테르(일본 카오사 제조:TUFTONE) 16 중량부를 블렌딩하여 바인더수지로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저온정착 토너를 제조하였으며, 평균 입경이 약 8  $\mu\text{m}$ 인 토너 입자를 얻었다.

## &lt;81&gt; 실시예 3

<82> 메인 바인더 수지로서 중량평균분자량 253,000, 공중합비 1:1(스티렌:부틸메타크릴레이트 단량체의 몰비)의 폴리스티렌-*n*-부틸메타아크릴레이트의 공중합체(미쯔이 케미컬사 제조: CPR 300) 140중량부 중량부와 중량평균분자량 30,000의 결정성 폴리에스테르(일본 카오사 제조:TUFTONE) 60 중량부를 블렌딩하여 바인더수지로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저온정착 토너를 제조하였으며, 평균 입경이 약 8  $\mu\text{m}$ 인 토너 입자를 얻었다.

## &lt;83&gt; 실시예 4

<84> 메인 바인더 수지로서 중량평균분자량 253,000, 공중합비 1:1(스티렌:부틸메타크릴레이트 단량체의 몰비)의 폴리스티렌-*n*-부틸메타아크릴레이트의 공중합체(미쯔이 케미컬사 제조: CPR 300) 120 중량부와 중량평균분자량 30,000의 결정성 폴리에스테르(일본 카오사 제조:TUFTONE) 80 중량부를 블렌딩하여 바인더수지로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저온정착 토너를 제조하였으며, 평균 입경이 약 8  $\mu\text{m}$ 인 토너 입자를 얻었다.

## &lt;85&gt; 비교예 1

<86> 메인 바인더 수지로서 중량평균분자량 253,000, 공중합비 1:1(스티렌:부틸메타크릴레이트 단량체의 몰비)의 폴리스티렌-n-부틸메타아크릴레이트의 공중합체(미쓰이 케미컬사 제조: CPR-300)-200 중량부만을 바인더 수지로서 사용하고 결정성 폴리에스테르를 블렌딩 하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 저온정착 토너를 제조하였으며, 평균 입경이 약 8  $\mu\text{m}$ 인 토너 입자를 얻었다.

<87> 시험예 1

<88> 유리전이온도 및 용융온도의 측정

<89> 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에 의해 제조된 토너의 유리전이온도, 용융점을 DSC를 이용하여 측정하고 하기 표 1에 나타내었다. 상기 DSC측정은 상온, 상습, 상압하에 조건에서 200℃까지 분당 1℃로 승온시킨 후 다시 -10℃까지 분당 100℃로 쿨링(quenching)하고 다시 분당 10℃로 승온시켰을 때의 최초의 표준셀에 대한 열량 변화를 흡열 피크로 확인하여 그때의 온도를 읽어서 유리전이온도 등을 측정하였다. 하기 표 1에서 보듯이 본 발명에 따른 실시예의 경우에는 비교예와 비교할 때, 유리전이온도의 변화는 거의 없으나 용융온도가 상당히 낮아진다는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따라 결정성 폴리에스테르는 유리전이 온도를 나타내지 않으면서 낮은 용융온도를 보이기 때문에 스티렌-n-메타크릴레이트 공중합체의 유리전이온도는 그대로 유지하면서도 전체적인 용융 온도를 낮아지게 하기 때문이다.

<90> 【표 1】

	유리전이온도(Tg:℃)	용융온도(Tm:℃)
실시예 1	61	116
실시예 2	55	119
실시예 3	55	117
실시예 4	57	117
비교예 1	56	145

<91> 시험예 2

<92> 본 발명에 따른 실시예 1~4 및 비교예에서 제조된 토너의 정착성 및 오프셋 특성을 8PPM의 삼성프린터 ML-4500 모델을 사용하여 확인하였다. 상기 토너 시료는 현상 롤러로부터 감광체 드럼으로 현상된 후 다시 용지위로 전사되며, 용지 위에 전사된 토너는 정착기를 통과 하면서 정착이 이루어진다. 정착기의 사양을 보면 열롤러와 압력 롤러로 구성되어 있으며, 열롤러의 경우, 직경 18.0mm, nip(nip)폭 2.5mm, nip부위의 가압력은 6kg이며, 용지의 이송속도는 46mm/sec 이었다. 상기 정착성 평가를 위한 용지는 평량 90g/cm<sup>2</sup>과 75g/cm<sup>2</sup>의 용지로서 각각 무게와 두께가 다른 용지를 이용하여 평가하였다. 정착온도의 상한은 고온 오프셋(hot offset)이 발생하지 않는 최대온도로 정의하였으며, 하한은 저온 오프셋(cold offset)이 발생하지 않으며 토너의 정착효율이 70% 이상인 것을 기준으로 판정하였다. 또한 토너의 정착효율은 스카치 테이프 스트리핑(scotch tape stripping) 전후의 농도변화를 맥베스(Macbeth) 농도계 (Model No. RD-918)를 이용하여 각각을 비교 평가하여 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.

<93> 도 1은 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 토너의 75g/cm<sup>2</sup> 용지에 대한 정착 특성을 나타낸다. 도 1에서 보듯이 결정성 폴리에스터가 포함되어 있지 않은 비교예 1의 경우 140℃ 이하에서는 정착성이 크게 떨어지는 반면, 본 발명에 따른 저온정착 토너의 경우에는 약 120℃에서도 정착성이 매우 우수함을 알 수 있다.

<94> 한편, 도 2는 비교적 정착이 어려운 코튼(cotton)이 함유된 90g/cm<sup>2</sup>의 두꺼운 용지를 사용하였을 경우의 정착 특성을 나타낸다. 도 2에서 알 수 있듯이, 비교예 1에 의한 토너의 경우는 120℃에서 정착성이 30% 미만으로 급격히 떨어지는 반면 본 발명의 실시예 1~4에 의한 토너의 경우에는 비교적 양호한 정착 특성을 얻을 수 있었다. 이것은 결정성 폴리에스터의 용

점이 스티렌수지보다 상대적으로 낮기때문에 낮은 온도에서 먼저 녹아 스티렌 수지의 유동성을 증가시키는 것에 의해 저온 정착이 가능한 것으로 판단된다.

<95> 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1~4 및 비교예 1에 의한 토너의 비읍셋 영역과 최적 정착 영역을 나타낸다. 비교예 1에 의한 토너의 비읍셋영역은 130~180℃ 범위인 것으로 관찰되었으며, 안정적인 정착온도는 145~175℃로 그 범위가 매우 좁을 뿐만 아니라 정착가능온도의 하한치도 매우 높은 편이다. 그러나 본 발명에 따른 토너의 경우는 정착온도의 범위가 120~160℃ 정도이며, 최저 120℃에서도 정착이 가능하고 실시예 4의 경우는 안정적인 정착온도가 약 127~167℃로서 안정적인 정착온도의 폭이 약 40℃이기 때문에 사용가능 온도의 폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 본 발명에 따른 저온정착 토너는 기존 토너에 비하여 20℃ 이상 정착온도를 낮출 수 있기 때문에 기구물의 노화염려, 고온에 의한 종이의 휨(curl)현상 및 과다한 에너지 소모 등의 문제점을 해결할 수 있다.

#### 【발명의 효과】

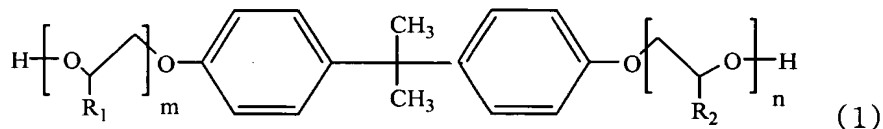
<96> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 저온정착 토너는 종래의 토너에 비하여 유리전이온도에는 큰 변화없이 용융온도만을 하향 조정하는 것이 가능하기 때문에 토너의 장기보존성 및 내구성을 그대로 유지하면서도 정착온도를 약 20~40℃ 하향조정할 수 있으므로 저온 정착이 가능하다. 따라서, 기구물의 노화염려, 고온에 의한 종이의 휨(curl)현상 및 과다한 에너지 소모 등의 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 별도의 투자 설비가 필요없으므로 추가적 비용이 발생하지 않으며 정착기의 별도의 구조적 변경이 필요 없으므로 기존의 모델과의 호환이 가능하고 정착에 소요되는 시간이 짧기 때문에 인쇄의 고속화가 가능하다는 장점이 있다.



## 【특허청구범위】

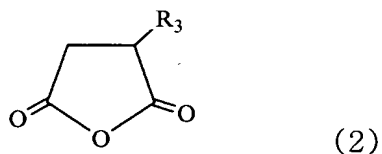
## 【청구항 1】

하기 식 1의 디올;



(상기 식 중,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 수소 또는 메틸이고,  $n$  및  $m$ 은 1~2임)

상기 식 1의 디올 100몰을 기준으로 하기 식 2의 카르복실산 무수물 2~25몰;

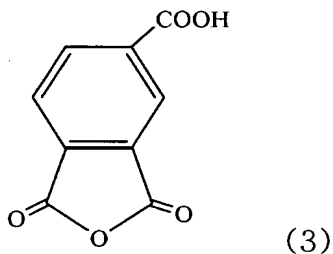


(상기 식 중,  $\text{R}_3$ 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기 임)

테레프탈산 20~50몰;

및

하기 식 3의 카르복실산 무수물 2~15몰



를 포함하는 결정성 폴리에스테르를 메인 바인더수지 100중량부를 기준으로 10~100중량 부 포함하는 바인더 수지; 대전제어제 및 착색안료를 포함하는 저온정착 토너.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서, 상기 결정성 폴리에스테르는 용융상태에서도 폴리머 체인의 배향상태를 유지하는 결정성 폴리에스테르인 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

**【청구항 3】**

상기 결정성 폴리에스테르는 중량평균분자량이 10,000~100,000인 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서, 상기 결정성 폴리에스테르는 용융온도가 100~120℃이며 DSC분석시 유리전이온도가 관찰되지 않는 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서, 상기 메인 바인더 수지는 스티렌계, 아크릴계, 에테르계, 에스테르계, 에폭시계, 이들의 블렌드 또는 공중합체인 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

**【청구항 6】**

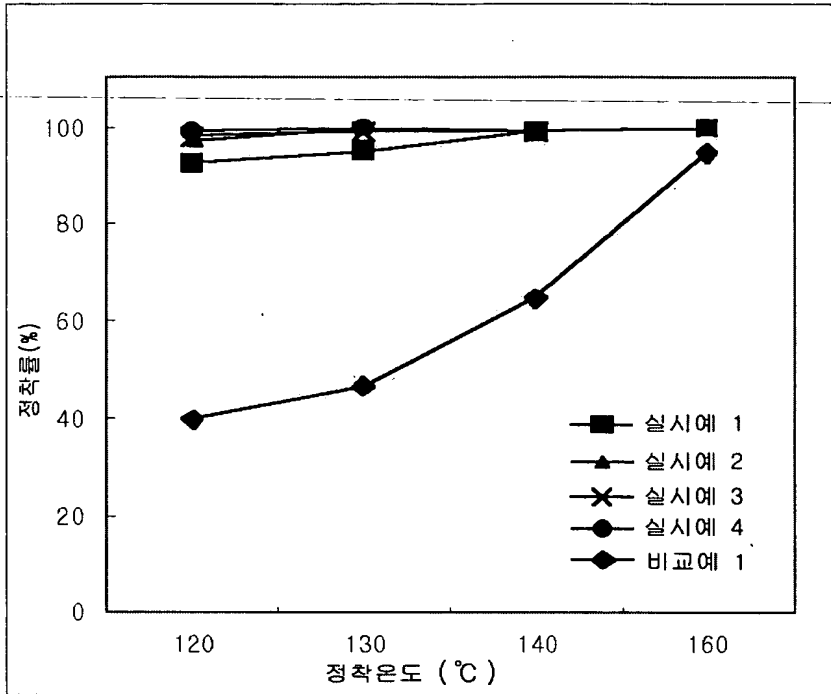
제 1항에 있어서, 상기 메인 바인더 수지의 유리전이온도는 40~70℃이고 중량평균분자량은 10,000~1000,000인 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

**【청구항 7】**

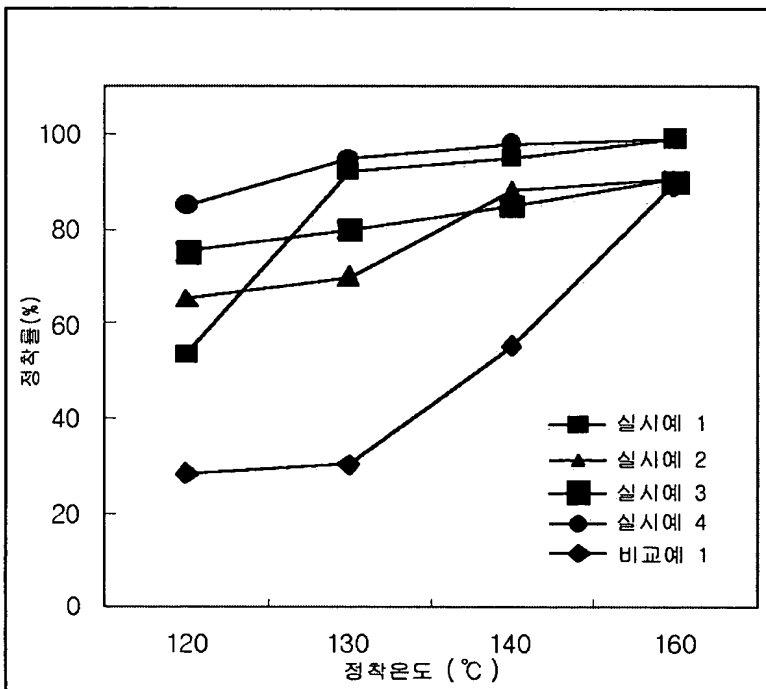
제 1항에 있어서, 상기 메인 바인더 수지와 결정성 폴리에스테르는 블렌딩되어 있거나, 공중합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 저온정착 토너.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

